

AN 2003:59429 HCAPLUS
DN 138:354755
ED Entered STN: 26 Jan 2003
TI Cold-cured epoxy resin composition
IN Lapitskaya, T. V.; Lapitskii, V. A.
PA Russia
SO Russ., No pp. given
CODEN: RUXXE7

DT Patent
LA Russian

IC ICM C08L063-00
ICS C08K013-02; C08G059-40
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	RU 2186802	C1	20020810	RU 2001-100285	20010105
PRAI	RU 2001-100285		20010105		

AB A title composition, useful for repair of oil and gas pipelines, as casting resin in electronics, in construction works, etc., comprises bisphenol epoxy resin, phenolic Mannich base hardener, a powdered filler and also aliphatic epoxy resin (at bisphenol resin/aliphatic resin ratio 20:80-95:5) and a Schiff base obtained by condensation of ketone with an aliphatic di- and polyamine as addnl. curing agent. The composition cures at 25° and develops 70% of its strength in 1 h while retaining low viscosity required for automated application. A typical title composition was manufactured by mixing:

70 parts ED-20 with 30 parts DEG-1 for 15 min at 70° and blending 100 parts resin mixture with 35 parts hardener and 410 parts filler, e.g., sand. The hardener is prepared by combining 17.5 parts UP-583 with 17.5 parts of 1:1 Me Et ketone condensation product with diethylenetriamine.

ST bisphenol epoxy resin compn cold curing Schiff base hardener; diethylene glycol epichlorohydrin copolymer cold cured casting compn; diethylenetriamine methyl ethyl ketone adduct curing agent epoxy resin

IT Epoxy resins, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(aliphatic epoxy resin blends; cold-cured
epoxy resin composition)

IT Epoxy resins, uses

RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(aliphatic, bisphenol resin blends; cold-cured epoxy
resin composition)

IT Mannich bases

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(phenolic, curing agents; cold-cured epoxy resin
composition)

IT 25068-38-6, ED-20 25928-94-3, DEG-1

RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(cold-cured epoxy resin composition)

IT 51505-90-9, UP 583

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(curing agent; cold-cured epoxy resin composition)

IT 78-93-3D, Methyl ethyl ketone, reaction products with diethylenetriamine 111-40-0D, Diethylenetriamine, reaction products with Me Et ketone

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(curing agents; cold-cured epoxy resin composition)

DERWENT-ACC-NO: 2003-137816

DERWENT-WEEK: 200313

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymeric composite used e.g. in repair of oil pipeline and gas pipeline, comprises a mixture of epoxy diane and aliphatic resins, a mixture of Mannich's base with Schiff's base as a hardening agent and a powder filling agent

INVENTOR: LAPITSKAYA T V; LAPITSKII V A

PATENT-ASSIGNEE: LAPITSKAYA T V[LAPII] , LAPITSKII V A[LAPII]

PRIORITY-DATA: 2001RU-100285 (January 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>RU 2186802 C1</u>	August 10, 2002	RU

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
RU 2186802C1	N/A	2001RU-100285	January 5, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPS	C08G59/40	20060101
CIPS	C08K13/02	20060101
CIPS	C08L63/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: RU 2186802 C1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Polymeric composite comprises a mixture of epoxy diane and aliphatic resins, a mixture of Mannich's base with Schiff's base as a hardening agent and a powder filling agent.

USE - Polymer composite, used in repair of oil pipeline and gas pipeline both in summer and winter conditions, and with metallic clutches and pouring compounds in electronics, electric engineering, building and other aims.

ADVANTAGE - The combination of components of composite taken in a specific ratio provides the attainment of 70% strength indices for 24 hr at hardening point and a stable viscosity value.

TITLE-TERMS: POLYMERISE COMPOSITE REPAIR OIL PIPE GAS COMPRISE MIXTURE EPOXY DIANE ALIPHATIC RESIN BASE SCHIFF HARDEN AGENT POWDER FILL

DERWENT-CLASS: A88 H03

CPI-CODES: A05-A01B1; A07-A05; A08-D01; A08-R01; H03-B;



(19) RU (11) 2 186 802 (13) C1
(51) МПК⁷ C 08 L 63/00, C 08 K 13/02, C
08 G 59/40//C 09 K 3/10, (C 08 L
63/00, 63:02), (C 08 K 13/02,
3:34, 5:16)

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001100285/04, 05.01.2001

(24) Дата начала действия патента: 05.01.2001

(46) Дата публикации: 10.08.2002

(56) Ссылки: ЛАПИЦКИЙ В.А., КРИЦУК А.А.
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И
СТЕКЛОПЛАСТИКОВ. - КИЕВ: НАУКОВА ДУМ
КА, 1986, С.11. RU 2102413 С1, 20.01.1998.
RU 2016014 С1, 15.07.1994. SU 398592 А,
14.11.1974.

(98) Адрес для переписки:
109383, Москва, ул. Шоссейная, 110, РИЦ
Росполимер, ЗАО "ЭНГИЦ Элитал", Т.В.Лапицкой

(71) Заявитель:
Лапицкая Татьяна Валентиновна,
Лапицкий Валентин Александрович

(72) Изобретатель: Лапицкая Т.В.,
Лапицкий В.А.

(73) Патентообладатель:
Лапицкая Татьяна Валентиновна,
Лапицкий Валентин Александрович

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным композициям, используемым при ремонте нефте- и газопроводов как в летних, так и зимних условиях, с использованием металлических муфт, а также в качестве заливочных компаундов в электронике, электротехнике, строительстве и других целей. Полимерная композиция состоит из

смеси эпоксидных дивиновой и алифатической смол, в качестве отвердителя содержит смесь основания Маниха с основанием Шиффа, а также порошковый наполнитель. Сочетание компонентов композиции в определенном соотношении обеспечивает достижение 70% прочностных показателей в течение суток при температуре отверждения и стабильную вязкость. 2 табл.

RU 2 186 802 C1

R U
2 1 8 6 8 0 2
C 1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11) 2 186 802 (13) C1
(51) Int. Cl. 7 C 08 L 63/00, C 08 K 13/02, C
08 G 59/40//C 09 K 3/10, (C 08 L
63/00, 63:02), (C 08 K 13/02,
3:34, 5:16)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001100285/04, 05.01.2001

(24) Effective date for property rights: 05.01.2001

(46) Date of publication: 10.08.2002

(98) Mail address:
109383, Moskva, ul. Shossejnaja, 110, RITs
Rospolimer, ZAO "EhNPTs Ehptial", T.V.Lapitskoj

(71) Applicant:
Lapitskaja Tat'jana Valentinovna,
Lapitskij Valentin Aleksandrovich

(72) Inventor: Lapitskaja T.V.,
Lapitskij V.A.

(73) Proprietor:
Lapitskaja Tat'jana Valentinovna,
Lapitskij Valentin Aleksandrovich

(54) POLYMERIC COMPOSITE

(57) Abstract:

FIELD: polymers. SUBSTANCE: polymeric composite consists of a mixture of epoxy diane and aliphatic resins, it comprises a mixture of Mannich's base with Schiff's base as a hardening agent and a powder filling agent also. The combination of components of composite taken in the definite ratio provides the attainment of 70% strength

indices for 24 h at hardening point and a stable viscosity value. The proposed composite is used in repair of oil pipeline and gas pipeline both in summer and winter conditions and involves the use of metallic clutches and pouring compounds in electronics, electric engineering, building and other aims. EFFECT: improved properties of composite. 2 tbl, 16 ex

RU 2 1 8 6 8 0 2 C 1

RU 2 1 8 6 8 0 2 C 1

RU 2186802 C1

Изобретение относится к полимерным композициям холодного отверждения на основе эпоксидных диановых смол, отвердителей и порошков наполнителей, которое может быть использовано при ремонте нефте- и газопроводов как в летних, так и зимних условиях, с использованием металлических муфт, а также в качестве заливочных компаундов в электронике, электротехнике, строительстве и других целях.

Известны полимерные композиции холодного отверждения на основе эпоксидных смол и основание Шиффа (Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, изд. Энергия, 1973, с. 87 - аналог 1).

Указанные композиции пригодны для холодного отверждения только в тонкослойных покрытиях, но они не могут быть использованы для получения заливочных эпоксидных компаундов и не могут быть использованы при температурах ниже +10°C из-за своей низкой активности.

Известен способ получения оснований Манника и полимерных композиций на его основе (Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, изд. Энергия, 1973, с 103; Англ. патент 888767 с приоритетом от 05.06.1958, МКИ С0Г & аналог 2).

Недостатком указанных композиций является высокая вязкость, высокая экзотермичность и крайне низкая жизнеспособность, не позволяющие использовать подобную композицию для указанных видов ремонта, включающих закачку большого объема композиции из резервуара под давлением.

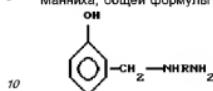
Наиболее близким прототипом являются окрашенные полимерные композиции холодного отверждения на основе эпоксидной диановой смолы и модифицированных аминов, в том числе основание Манника - продуктов конденсации алифатических аминов с фенолом и формальдегидом (см. В.А. Лапицкий, А.А. Крицук, "Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков", - Киев: "Наукова думка", 1986, с. 11).

Недостатками таких композиций являются невозможность их использования при температуре ниже 0°C, низкая жизнеспособность, повышенная вязкость и высокая пиковая температура экзотермической реакции отверждения гетерогенных изделий.

Целью настоящего изобретения является полимерная композиция на основе эпоксидных диановых смол, содержащих в качестве отвердителя основание Манника (А), представляющее собой продукт конденсации фенола, альдегида и алифатического амина, которая обеспечивает достижение 70% прочностных показателей в течение 1 суток при температуре отверждения начиная от +5° и в то же время позволяет сохранять низкую вязкость в процессе ее закачки механизированным способом (насосами) в зазор между трубой нефте- или газопроводов и муфтой, а также обеспечивает надежность эксплуатации ремонтного состава на дефектном участке трубопровода.

Указанная цель достигается тем, что смоляная часть полимерной композиции, включающая эпоксидную диановую смолу,

дополнительно содержит эпоксидную алифатическую смолу в соотношении диановая смола алифатическая смола от 20:80 до 95:5 и порошковый наполнитель, а отвердитель, включающий основание Манника, общей формулы (A)



где R = -(CH₂)_n или -(C₂H₄NH₂C₂H₄)_n, n=1-10, содержит дополнительное основание Шиффа (Б), представляющее собой продукт взаимодействия алифатического ди- или полiamина с кетоном в соотношении А:Б от 5:95 до 95:5, при этом композиция содержит, мас.%:

Смоляная часть - 100
Отвердитель - 10-60
Порошковый наполнитель - 20-800
Указанные подтверждаются примерами

Пример 1.
В реактор, снабженный мешалкой и охлаждением, загружают 70 мас.ч. эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 и 30 мас.ч эпоксидной алифатической смолы марки ДЭГ-1. Смеси перемешивают в течение 15 минут при температуре 70°C, после чего сливают в металлические или пластиковые емкости для отправки на место потребления в комплекте с отвердителем и наполнителем.

Получение отвердителя
В реактор, снабженный мешалкой, охлаждением, загружают основание Манника - продукт взаимодействия дигильтентриамина, фенола и формальдегида (отвердитель УП-583, ТУ 15П-514-89) - 17,5 мас.ч к нему добавляют предварительно приготовленное основание Шиффа, полученное путем взаимодействия дигильтентриамина с метилиэтилкетоном при молярном соотношении 11:17,5 мас.ч, тщательно перемешивая в течение 20 мин при T=20-40°C и упаковывают в герметичную тару

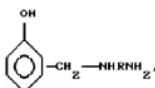
Приготовление полимерной композиции
Полимерная композиция готовится непосредственно перед использованием. В реактор, снабженный мешалкой, загружают 100 мас.ч смоляной части и 35 мас.ч. отвердителя, тщательно перемешивают в течение 2 мин, затем добавляют 410 мас.ч. наполнителя.

Примеры 2-16 осуществляют аналогичным образом при соотношении компонентов, указанном в табл.1.

Свойства заявляемой композиции по примерам 1-16 в сравнении с прототипом и аналогами приведены в табл.2. Как видно из приведенной таблицы заявляемая композиция имеет улучшенные технологические свойства - пониженную вязкость и экзотермичность и обеспечивает возможность достижения выше 70% прочности от конечной величины уже через 1 сутки при температуре от +5°C

Формула изобретения:

Полимерная композиция холодного отверждения на основе эпоксидных диановых смол, содержащих в качестве отвердителя основание Манника (А) общей формулы



где R: $-(\text{CH}_2)_n-$ или $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4)_n-$,
 $n=1-10$.

представляющее собой продукт конденсации фенола, альдегида и алифатического амина, отличающаяся тем, что в составе смоляной части она

дополнительно содержит эпоксидную алифатическую смолу в соотношении дикановая смола: алифатическая смола от 20:30 до 95:5 и порошковый наполнитель, а в составе отвердителя - дополнительно основание Шиффа (Б), представляющее собой продукт взаимодействия алифатического ди- или полииамина с кетоном при соотношении А:Б от 5:95 до 95:5, при этом композиция содержит, мас.ч.:

10

Смоляная часть - 100

Отвердитель - 10-60

Порошковый наполнитель - 20-800С

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

+

R U 2 1 8 6 8 0 2 C 1

R U 2 1 8 6 8 0 2 C 1

Таблица 1

Состав и соотношение компонентов заявляемой полимерной композиций по примерам 2:20

Грододложение таблицы 1

№	Наименование и соотношение компонентов	Величина и соотношение по примерам									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	Соотношение эпоксидных смол динатовой алифатической и их марки	Эд-20: ДЭГ 50:50 50:50	Эд-20: ДЭГ 50:50 50:50	Эд-20: ДЭГ 50:50 50:50	50:50 50:50 50:50	50:50 50:50 50:50	50:50 50:50 50:50	50:50 ЭД- 16-3-18-1	50:50 ЭД- 40-лап- роид 503	50:50 ЭД- 20-ДЭГ	50:50 ЭД- 20-ДЭГ
2	Соотношение основания Манихка и основание Шиффа в отвердителе										
3	Количество отвердителя	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
4	Количество порошкового наполнителя	410	410	410	410	410	410	410	410	410	410
5	Вид минерального наполнителя	Марси аллит	Марси аллит	Марси аллит	Марси аллит	Марси аллит	Марси аллит	Саха га- зовая ка- навальная	Древесная муха	песок	песок

Примечание 1. В примерах 1-10 в качестве основания Манихка берут продукт взаимодействия Фенола, триэтилентетраамина и формальдегида, в примере 11 - продукт взаимодействия Фенола, диэтялентриамина и формальдегида, в примере 19 в качестве основания Манихка - продукт взаимодействия Фенола тетраэтилентетраамина и уксусного альдегида, в примере 20 в качестве основания Манихка - продукт взаимодействия Фенола Диэтялентриамина и масляного альдегида.

Примечание 2. В примерах 1-12 в качестве основания Шиффа берут продукт взаимодействия метилэнгидрагептона с триэтилентетраамином, в примере 13 продукт взаимодействия метилэнгидрагептона с полигибогидрофенином, в примере 14 продукт взаимодействия циклопексанона с диэтялентриамином, в примере 17 в качестве основания Шиффа - продукт взаимодействия циклопексанона с триэтилентетраамином, в примере 18 в качестве основания Шиффа - продукт взаимодействия этилпропионкетона с триэтилентетраамином.

R U 2 1 8 6 8 0 2 C 1

Таблица 2

Свойства полимерных композиций по примерам 1-20 в сравнении с прототипом и аналогами с 12-свойствами (прототипа)

№ приме- ра	Величине показателя по примерам в сравнении с аналогом и прототипом	Аналог		Прототи- п		1		2		3		4		5		6		7		8		
		1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	
1.	Прочность при стат. изгибе через 48 час при Т=+5°C, МПа	Не от- вержда- ется	45	41	60	59	58	59	60	61	60	58	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
2.	Прочность при сжатии через 48 час при Т=+5°C, МПа	Не от- вержда- ется	15	9	42	43	45	44	45	44	44	43	45	44	44	43	43	45	45	45	45	45
3.	Прочность при растяжении через 48 час при Т=+5°C, МПа	Не от- вержда- ется	20	14	29	30	29	28	29	29	30	28	29	28	29	28	27	27	27	27	27	27
4.	Прочность при стат. изгибе через 24 час при Т=+20°C, МПа	65	70	72	79	80	78	78	79	80	78	79	80	79	79	80	80	81	81	81	81	81
5.	Прочность при сжатии через 24 час при Т=+20°C, МПа	35	40	42	51	50	52	52	50	51	50	51	52	50	51	52	50	50	50	52	52	50
6.	Прочность при растяжении через 24 час при Т=+20°C, МПа	32	30	32	39	40	41	42	41	42	41	42	41	42	41	42	41	41	41	41	41	41
7.	Время начала экзотермической реакции в массе 1 кг (образец кубинской формата), мин	30	5	10	29	28	30	29	28	29	28	29	28	29	29	29	29	30	30	30	30	30
8.	Т° экзотермической реакции, °С	80	220	200	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	111	116	118	116	118	118
9.	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек	30	200	300	42	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	39	39	39	39	39

Продолжение таблицы 2												
№ приме- ра	Величина показателя по применяемым в сравне- нию с аналогом и прототипом	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1.	Прочность при стат. изгибе через 48 час при T=5°C, МПа	58	59	60	61	60	61	59	58	60	59	61
2.	Прочность при сжатии через 48 час при T=5°C, МПа	45	44	43	41	42	43	44	41	44	45	45
3.	Прочность при растяжении через 48 час при T=5°C, МПа	28	29	28	30	28	27	28	30	27	28	29
4.	Прочность при стат. изгибе через 24 час при T=20°C, МПа	82	81	80	79	82	81	80	81	78	80	81
5.	Прочность при сжатии через 24 час при T=20°C, МПа	50	51	50	52	51	50	51	50	51	51	50
6.	Прочность при растяжении через 24 час при T=20°C, МПа	40	41	42	41	40	39	40	39	40	42	41
7.	Время начала экзотермической реакции в массе 1 кг (образец кубической формы), мин	28	27	28	27	29	29	30	28	30	29	30
8.	Т° экзотермической реакции, °С	119	120	118	115	120	117	114	117	120	116	116
9.	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек	38	40	41	42	41	40	41	40	42	42	41